

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**BEST AVAILABLE COPY**

⑤1

Int. Cl. 2:

**C 11 D 7/60**

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 11 D 3/395

D 06 L 3/02

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 28 55 777 A 1**

①1

# **Offenlegungsschrift 28 55 777**

②1

Aktenzeichen:

P 28 55 777.9

②2

Anmeldetag:

22. 12. 78

④3

Offenlegungstag:

28. 6. 79

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

22. 12. 77 Großbritannien 53473-77

⑤4

Bezeichnung:

Körniger Bleichaktivator

⑦1

Anmelder:

Unilever N.V., Rotterdam (Niederlande)

⑦4

Vertreter:

Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2

Erfinder:

Kirchert, Klaus, 6800 Mannheim;  
Morris, Richard Lloyd, Kelsall, Tarporley, Cheshire (Großbritannien);  
Oesch, Johann Ulrich; Walz, Kurt; 6832 Hockenheim;  
Green, Robin John, Sutton, Wirral, Merseyside (Großbritannien)

**DE 28 55 777 A 1**

Patentansprüche

1. Körniger Bleichaktivator zur Verwendung in oder mit einem Wasch- und/oder Bleichmittel einer Teilchengröße von 0,2 bis 2,5 mm, dessen Körnchen sich jeweils zusammensetzen aus
  - 1) 55 bis 90 Gewichtsprozent wenigstens eines Bleichaktivators für Perverbindungen mit einem Titer beim Persäurebildungstest von wenigstens 1,5 ml 0,1 n Natriumthiosulfat und
  - 2) 10 bis 45 Gewichtsprozent eines Bindematerials, das im wesentlichen ein Gemisch aus wenigstens einem ersten hydratisierbaren anorganischen Salz der Gruppe Natriumtriphosphat und/oder Borax und einem zweiten hydratisierbaren anorganischen Salz mit einer Wasserlöslichkeit von mehr als 30 g wasserfreien Salzes pro 100 ml bei 60°C, einem pH von etwa 6-11 für eine 10 %ige Lösung und ohne Übergangspunkt unter 35°C, Kaliumtriphosphat aus-

909826/0968

ORIGINAL INSPECTED

genommen, aufweist.

2. Körniger Bleichaktivator nach Anspruch 1, dessen Anteil an dem ersten hydratisierbaren Salz 5 - 35 Gewichtsprozent und an dem zweiten hydratisierbaren Salz 5 - 30 Gewichtsprozent der Gesamtzusammensetzung des Körnchens beträgt.
3. Körniger Bleichaktivator nach Anspruch 2, dessen Anteile an dem ersten hydratisierbaren Salz 7,5 - 30 Gewichtsprozent und an dem zweiten hydratisierbaren Salz 5 - 15 Gewichtsprozent sind.
4. Körniger Bleichaktivator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dessen zweites hydratisierbares Salz Dinatriumorthophosphat ist.
5. Körniger Bleichaktivator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dessen Bleichaktivator N,N,N',N'-Tetraacetyläthylendiamin ist.

909826/0968

DR. A. VAN DER WERTH  
DIPL.-ING. (1934-1974)

DR. FRANZ LEDERER  
DIPL.-CHEM.

REINER F. MEYER  
DIPL.-ING.

- 3 -

8000 MÜNCHEN 80  
LUCILE-GRAHN-STRASSE 22  
TELEFON: (089) 47 29 47  
TELEX: 524 624 LEDER D  
TELEGR.: LEDERERPATENT

22. Dezember 1978  
C 558 (R)

UNILEVER N.V.  
Burgemeester s'Jacobplein 1  
Rotterdam / Niederlande

---

### Körniger Bleichaktivator

---

Die Erfindung bezieht sich auf körnigen Bleichaktivator zur Verwendung in oder mit einem Wasch- und/oder Bleichmittel sowie auf die Herstellung des körnigen Bleichaktivators.

Waschmittel, die sogenannte organische Bleichaktivatoren zusätzlich zu den üblichen Waschsubstanzen mit reinigender Wirkung, Builder und Bleichmaterialien enthalten, sind bekannt. Eine Klasse gewöhnlich verwendeter Bleichmaterialien ist die, die in Lösung Wasserstoffperoxid liefert. Beispiele für diese Klasse sind Natriumperborat, Natriumpercarbonat, Natriumperphosphat, Natriumpersilicat und Harnstoff-Wasserstoffperoxid. Diese Verbindungen werden nachfolgend als "Perverbindungen" bezeichnet. Die am häufigsten verwendete Perverbindung in Waschmitteln ist Alkalime-

909826/0968

tallperborat.

Die hier genannten organischen Bleichaktivatoren erhöhen die Bleichwirkung von Perverbindungen, z.B. Natriumperborat, da man annimmt, daß sie mit dem Wasserstoffperoxid unter Bildung von Persäuren reagieren, einer Klasse von Bleichverbindungen, die anders als Natriumperborat bei tieferen Temperaturen, z.B. 40 - 60°C, aktiv sind.

Beispiele für feste organische Bleichaktivatoren für auf dem Fachgebiet bekannte Perverbindungen sind Carbonsäureanhydride, z.B. Bernstein-, Benzoe- und Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, z.B. Natriumacetoxymethylsulfonat, Natrium-p-sulfoniertes Phenylbenzoat und Acetylsalicylsäure, N-acylsubstituierte Amide, z.B. Tetraacetyläthylen-(oder -methylen)diamin und Tetraacetylglykoluril. Da organische Bleichaktivatoren im allgemeinen hydrolysierbare Verbindungen sind, die bei direktem Einarbeiten in Waschmittel zur Hydrolyse oder Perhydrolyse aufgrund der Einwirkung von Feuchtigkeit, alkalischer Substanzen und der Perverbindung in dem Waschmittel sowie zum Angriff auf oxydationsempfindliche Bestandteile neigen, werden sie im allgemeinen vor solchen Einflüssen geschützt.

Der üblichste Weg zur Abschirmung von Bleichaktivatoren besteht darin, sie in Form grober Körnchen als Agglomerate oder überzogene Teilchen zuzuliefern.

Zahlreiche Methoden zur Herstellung granulierter und/oder überzogener Bleichaktivator-Teilchen und die Verwendung dieser Bleichaktivator-Teilchen in Waschmitteln sind in der Literatur beschrieben worden. In der Mehrzahl der Fälle wird eine organische Substanz oder ein

909826/0968

Gemisch organischer Substanzen als Binde- oder Überzugsmittel verwendet, z.B. nicht-ionische Tenside, Fettsäuren, polymere Materialien und Wachse (vgl. z.B. die US-PS 4 005 841, 3 975 280, die GB-PS 1 398 785 und 907 358 sowie die NL-Patentanmeldung 7612164). Die Verwendung organischer Substanzen als Binde- oder Überzugsmaterial hat den Nachteil, daß sie im allgemeinen zu Handhabungsproblemen führt, insbesondere in warmen Jahreszeiten, und zwar aufgrund der Klebrigkeit, und ferner den Nachteil, daß die Lösungsgeschwindigkeit aufgrund erhöhter Verfallszeit der Körnchen häufig gering ist.

Die GB-PS 1 360 427 beschreibt überzogene Aktivatorteilchen, die 5 - 50 Gewichtsprozent Bleichaktivator und einen recht hohen Anteil, d.h. 95 - 50 Gewichtsprozent anorganischen Überzugsmaterials, das Natriumtriphosphat umfaßt, darstellen. Der Nachteil solcher Körnchen liegt darin, daß sie in der Waschlauge ungenügend löslich sind und unbefriedigende Zerfallseigenschaften besitzen.

Jede geeignete Methode zum Schützen des Bleichaktivators gegenüber der Umgebung muß die Auflösung des Aktivators in der Waschlauge zulassen. Die Freisetzung des Aktivators muß innerhalb einer Zeit deutlich vor dem Ende des Waschzyklus erfolgen, so daß die Bleichstufe rechtzeitig eintreten kann. Vorzugsweise sollte dies so früh wie möglich im Waschzyklus geschehen, damit maximale Bleichwirkung eintreten kann.

Somit ist klar, daß zur Herstellung eines befriedigenden Bleichaktivatorkörnchens zur Verwendung in einem Waschmittel die Wahl eines geeigneten Bindemittels von erheblicher Bedeutung ist.

909826/0968



Ein wichtiges Erfordernis für ein gutes Bindermaterial ist gute Wasserlöslichkeit, um dem Körnchen zufriedenstellende Zerfallseigenschaften zu verleihen. Andere wichtige Erfordernisse sind folgende:

ein gutes Bindevermögen, um recht feste Körnchen mit guter Bruchbeständigkeit gegenüber mechanischer Einwirkung bei der Handhabung, Transport und Lagerung, d.h. mechanischer Festigkeit, zu bilden,

Kompatibilität mit der Zusammenstellung, z.B. ein geeigneter pH,

Fähigkeit zur Körnchenbildung mit hohem Aktivatorgehalt und vorzugsweise

leichte Verfügbarkeit bei geringen Kosten.

Bisher auf dem Fachgebiet bekannte körnige Bleichaktivatoren sind in der einen oder anderen Hinsicht mit Mängeln behaftet.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen verbesserten körnigen Bleichaktivator mit den notwendigen Attributen für eine geeignete Verwendung in oder mit Wasch- und Bleichmitteln zu schaffen.

Erfindungsgemäß wird ein Bleichaktivator in Granulatform zur Verwendung in oder mit Wasch- und Bleichmitteln in einer Größe von 0,2 bis 2,5 mm zur Verfügung gestellt, die 55 bis etwa 90 Gewichtsprozent wenigstens eines Bleichaktivators für Perverbindungen mit einem Titer im definierten Persäurebildungstest von wenigstens 1,5 ml 0,1 n Natriumthiosulfat und 10 bis 45 Gewichtsprozent eines Bindematerials, das im wesentlichen ein Gemisch aus wenigstens zwei hydratisierbaren anorganischen Salzen aufweist, darstellen. Das erste hydrati-

909826/0968

sierbare Salz ist entweder Natriumtriphosphat oder Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) oder deren Gemisch, und das zweite hydratisierbare anorganische Salz ist ein Salz mit einer Löslichkeit in Wasser von mehr als 30 g wasserfreien Salzes in 100 ml bei  $60^\circ\text{C}$ , einem pH etwa um den Neutralpunkt bis etwa 11 für 10 %ige Lösung und keinem Übergangspunkt unter  $35^\circ\text{C}$ .

Der Persäurebildungstest ist eine gut bekannte Testmethode zur Auswahl geeigneter Bleichaktivatoren. Er wurde in der US-PS 3 177 148 beschrieben und ist wie folgt:

Persäurebildungstest:

Eine Testlösung wird durch Lösen der folgenden Materialien in 1000 ml destillierten Wassers hergestellt:

Natriumpyrophosphat ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )	2,5 g
Natriumperborat ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	0,615 g
mit 10,4 % verfügbarem Sauerstoff	
Natriumdodecylbenzolsulfonat	0,5 g

Dieser Lösung bei  $60^\circ\text{C}$  wird eine solche Aktivatormenge zugesetzt, daß auf jedes Atom verfügbaren Sauerstoffs ein Moläquivalent Aktivator eingebracht wird.

Das durch Zugabe des Aktivators erhaltene Gemisch wird kräftig gerührt und bei  $60^\circ\text{C}$  gehalten. 5 min nach Zugabe werden 100 ml der Lösung abgenommen und sofort auf ein Gemisch aus 250 g Eisschnee und 15 ml Eisessig pipettiert. Dann wird Kaliumjodid (0,4 g) zugesetzt und das freigesetzte Jod sofort mit 0,1 n Natriumthiosulfat und Stärke als Indikator bis zum ersten Auftreten der blauen Farbe titriert. Die Menge der verwendeten Natriumthiosulfat-Lösung in ml ist der Titer des Bleich-

909826/0968

aktivators.

Beispiele für erfindungsgemäß brauchbare Bleichaktivatoren können Verbindungen der Klasse der Carbonsäureanhydride, Carbonsäureester und N-Acyl- oder O-Acyl-substituierten Amide oder Amine sein, z.B. Natriumacetylbenzolsulfonat (SABS), Natrium-p-sulfoniertes Phenylbenzoat, Acetylsalicylsäure, Tetraacetylmethylen-diamin (TAMD), Tetraacetyläthylen-diamin (TAED) und Tetraacetyl-glykoluril (TAGU).

Bevorzugte Bleichaktivatoren sind TAMD und TAED.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Bleichaktivatorkörnchens liegt darin, daß das Bindematerial ein Gemisch aus wenigstens zwei Komponenten darstellt, d.h. einem ersten hydratisierbaren Salz, das Natriumtriphosphat und/oder Borax ist, und einem zweiten hydratisierbaren Salz, wie oben definiert. Aus Kostengründen und wegen der Praktikabilität wird Natriumtriphosphat bevorzugt als erstes hydratisierbares Salz verwendet.

Die Anwesenheit von Natriumtriphosphat und/oder Borax ist insofern wesentlich, als sie die Endfestigkeit des Körnchens bestimmt, während die Anwesenheit des zweiten hydratisierbaren Salzes notwendig ist, um die Klebrigkeit und die Zwischenfestigkeit des Agglomerats während der Herstellung des Granulats zu steuern.

Das zweite hydratisierbare Salz sollte keinen Übergangspunkt unter 35°C, bevorzugt wenigstens 37°C aufweisen. Diese Abgrenzung erscheint notwendig, um die Teilchenstabilität unter Fließ- und/oder harten Lagerbedingungen aufrechtzuerhalten. Ein Übergangspunkt un-

909826/0968

ter 35°C würde die Gefahr erhöhen, daß die Körnchen zerfallen und sich während der Lagerung unter Verlust von Hydratationswasser zersetzen.

Eine hohe Löslichkeit des zweiten hydratisierbaren Salzes ist nicht nur von Bedeutung für die Freisetzung des Aktivators, sondern auch für die Erzielung einer verhältnismäßig hohen Zerfallsgeschwindigkeit des Körnchens. Letztere ist von Bedeutung für die Herabsetzung mechanischer Verluste in der Waschmaschine und der Gefahr der "Fleckenbildung" auf eingeweichten Stoffen. Der Ausdruck "mechanischer Verlust" wird hier verwendet, um den Anteil an gewöhnlich weniger löslichen oder schweren Teilchen des Reinigungsmittels zu bezeichnen, der in den Boden der Waschmaschine sinkt und dadurch nicht zum aktiven Waschprozeß beiträgt. Der pH in Lösung ist von Bedeutung, da höhere Alkalinität Probleme beim Sprühen und Handhaben bietet und die Enzymstabilität im Produkt sowie die des Aktivators selbst beeinträchtigen würde. Ein geeigneter pH-Bereich liegt zwischen etwa 6 und 11, vorzugsweise zwischen 7 und 10, um den geringsten Effekt überhaupt beim Gebrauchs-pH des Waschmittels zu haben.

Vorzugsweise liegt der Anteil an Natriumtriphosphat und/oder Borax im erfindungsgemäßen Körnchen im Bereich von etwa 5 bis 35 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Körnchens. Wenngleich auch ein geringerer Anteil als 5 % verwendet werden kann, ist dies nicht empfehlenswert, da es leicht zu Körnchen mit unannehmbarer mechanischer Festigkeit führt. Ein besonders geeigneter Anteilsbereich für Natriumtriphosphat und/oder Borax liegt zwischen etwa 7,5 und 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Körnchens.

909826/0968

Vorteilhafterweise liegt das zweite hydratisierbare Salz in dem Körnchen gemäß der Erfindung in einem Anteil im Bereich von etwa 5 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Körnchens, vor.

Bezüglich des Gewichtsverhältnisses des ersten hydratisierbaren Salzes zum zweiten hydratisierbaren Salz gibt es keine speziellen Erfordernisse. Verschiedene Verhältnisse sind möglich, und deren Wahl für jeden besonderen Fall ist für den Fachmann auf dem Gebiet der Erfindung kein Problem.

Ein besonders geeignetes zweites hydratisierbares Salz zur Verwendung gemäß der Erfindung ist Dinatriumorthophosphat. Weitere Beispiele geeigneter Verbindungen sind Kaliumtriphosphat und Magnesiumsulfat.

Anorganische Salze, wie Natriumcarbonat, Natriumsilicat, Natriumsulfat, Natriumchlorid, Trinatriumorthophosphat, Natriumtriphosphat und Natriumpyrophosphat, weisen in der einen oder anderen Hinsicht Nachteile oder Mängel auf und sind daher zur Verwendung im Rahmen der Erfindung ungeeignet. Natriumcarbonat ist aufgrund des hohen pH in Lösung und seines niederen Übergangspunktes ungeeignet; Natriumsilikat und Trinatriumorthophosphat sind im Hinblick auf ihren hohen pH-Wert in Lösung ungeeignet; Natriumchlorid ist ungeeignet, da es unter normalen Bedingungen kein Hydrat bildet; Natriumsulfat ist aufgrund seines niedrigen Übergangspunktes ungeeignet; Natriumtriphosphat und -pyrophosphat sind wegen ihrer geringen Löslichkeit von Nachteil.

Dinatriumorthophosphat (DSOP) hat eine Löslichkeit in Wasser von über 40 % als wasserfreies Salz bei 60°C,

909826/0968

einen pH-Wert in 10 %iger Lösung von etwa 8,9 und einen Übergangspunkt von  $>35^{\circ}\text{C}$ . Ferner hat dieses Salz eine Reihe von Hydraten, die ihm ein hohes Bindevermögen für Wasser verleihen. Auch wurde gefunden, daß 50 %ige Lösungen des Dihydrats, die bei Raumtemperatur noch in vollständig fester Form vorliegen, bei Temperaturen über  $50^{\circ}\text{C}$  flüssig und sprühfähig sind.

Magnesiumsulfat hat eine Wasserlöslichkeit von etwa 35 % als wasserfreies Salz bei  $60^{\circ}\text{C}$ , einen pH-Wert einer 10 %igen Lösung von etwa 7 und keinen Übergangspunkt unter  $35^{\circ}\text{C}$ .

#### Beispiele I - II

Einige Granulier-Versuchsansätze wurden unter Verwendung eines N,N,N',N'-Tetraacetyläthylendiamin (TAED)/Natriumtriphosphat (STP)-Gemischs mit etwa 85 Gewichtsprozent TAED durchgeführt.

#### Erster Versuch

4,5 kg des TAED/STP-Gemischs wurden in eine 0,5 m-Pfanne gebracht. Eine Lösung, die 49 % Dinatriumorthophosphat-Dihydrat enthielt, wurde hergestellt. 1,25 kg dieser Lösung bei einer Temperatur von  $75^{\circ}\text{C}$  wurden auf das TAED/STP-Gemisch mit einer WFM 504-Düse unter 3,43 bar ( $3,5 \text{ kg/cm}^2$ ) gesprüht. Das anfallende Granulat hatte eine Korngrößenverteilung von etwa 90 % (0,3 - 1,2 mm), 0,5 % ( $> 1,2 \text{ mm}$ ) und 9,5 % ( $< 0,3 \text{ mm}$ ) und hatte folgende Zusammensetzung: (Korn-Typ I).

TAED	66,5 %
Natriumtriphosphat (ausgedrückt als wasserfreies Salz)	11,7 %
Dinatriumorthophosphat (ausgedrückt als wasserfreies Salz)	8,5 %

909826/0968

Wasser 13,3 %.

Diese Körnchen hatten ausgezeichnete Zerfallseigenschaften in der Waschlösung.

#### Zweiter Versuch

3,5 kg des gleichen TAED/STP-Gemischs wurden in eine 0,5 m-Pfanne gebracht. Eine Lösung, die 5,7 % wasserfreies Natriumtriphosphat und 37,5 % Dinatriumorthophosphat-Dihydrat enthielt, wurde hergestellt. 0,75 kg dieser Lösung einer Temperatur von 75°C wurde auf das TAED/STP-Gemisch mit einer WFM 804-Düse unter 3,43 bar (3,5 kg/cm<sup>2</sup>) gesprüht. Das anfallende Granulat hatte eine Korngrößenverteilung von 20,5 % (> 1,2 mm); 77 % (1,2 - 0,3 mm) und 2,5 % (< 0,3 mm) und hatte folgende Zusammensetzung: (Korn-Typ II).

TAED	70,0 %
Natriumtriphosphat (ausgedrückt als wasserfreies Salz)	13,4 %
Dinatriumorthophosphat (ausgedrückt als wasserfreies Salz)	5,3 %
Wasser	11,3 %

Diese Körnchen wurden in der Waschflüssigkeit leicht verteilt und hatten recht zufriedenstellende Handhabungseigenschaften.

Lagerungsversuche wurden mit diesen Körnchen für Zeiträume von 2 und 4 Wochen bei 37°C/70 % relativer Feuchtigkeit in laminierten Packungen in einem Waschgrundpulver<sup>+</sup> folgender Zusammensetzung durchgeführt (zum Vergleich wurde ein ähnliches Mittel mit ungeschütztem TAED verwendet):

909826/0968

	<u>Gewichtsprozent</u>
Waschgrundpulver <sup>+</sup>	81,0
TAED-Körnchen	8,0
Natriumperborat-Tetrahydrat	10,0
proteolytisches Enzym (Alcalase; 1,5 Anson-Einheiten)	1,0

<sup>+</sup>Das Waschgrundpulver ist ein anionisch/nicht-ionisch-binäres, aktives Pulver auf der Grundlage von Natriumtriphosphat.

Folgende Restaktivitäten (in %) wurden gefunden:

	<u>TAED</u>		<u>Perborat</u>		<u>Enzym</u>	
<u>Wochen</u>	2	4	2	4	2	4
Korn-Typ I	94	89	102	77	69	60
Korn-Typ II	n/a	92	n/a	73	n/a	54
ungeschütztes TAED	n/a	44	n/a	43	n/a	16

Zwei Haupttests wurden durchgeführt, um die Brauchbarkeit der Körnchen zu ermitteln.

#### 1) Festigkeit der Körnchen

Die Festigkeit wurde durch Verwendung des "Wallace Indentation Tester" ermittelt. Diese Apparatur bestimmt die Bruchlast in Gramm, also das Gewicht, das ein einzelnes Körnchen zu tragen vermag. Die Apparatur wird betrieben, indem einfach der berührende Stempel mit Gewichten belastet wird, bis das Körnchen versagt, also auseinanderbricht. Ein Durchschnitt wird mit etwa 15 (aber nicht weniger als 10) Körnchen erhalten. Im allgemeinen ist zu sagen, daß eine Bruchlast von über 20 g zufriedenstellend ist.

909826/0968



## 2) Zerfall der Körnchen

Der Zerfall wird festgestellt, indem 1 g der Körnchen in 200 g destillierten Wassers bei 25°C in einem Becherglas (Durchmesser 7 cm) gebracht wird. Die Flüssigkeit wird mit einem (5 x 1,5 cm) Flügelrührer gerührt, der 4,2 cm über dem Boden des Becherglases angeordnet ist. Die Rührergeschwindigkeit betrug 75 - 80 UpM. Unter visueller Beobachtung wurde die Zeit bestimmt, bis alle Körnchen vollständig auseinandergebrochen waren. Ein zufriedenstellendes Körnchen sollte eine maximale Zerfallszeit von 50 s haben.

Folgende Testergebnisse wurden erhalten:

	<u>Zerfallszeit (s)</u>	<u>Bruchlast (g)</u>
Korn I	± 10	27
Korn II	15-20	55

## Beispiel III

4,0 kg eines TAED/STP-Gemischs mit 3400 g TAED wurden in eine 0,5 m-Granuliertpfanne gebracht. Eine Lösung, die 47 %  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  enthielt, wurde hergestellt. 2,2 kg dieser Lösung einer Temperatur von 65-70°C wurde auf das TAED/STP-Gemisch mit einer WFM 804-Düse unter 3,43 bar ( $3,5 \text{ kg/cm}^2$ ) gesprüht. Das anfallende Granulat hatte eine Korngrößenverteilung von 2,7 % ( $> 1,2 \text{ mm}$ ); 84,2 % ( $1,2 - 0,3 \text{ mm}$ ) und 13,1 % ( $< 0,3 \text{ mm}$ ) und hatte nach Verwitterung folgende Zusammensetzung:

TAED	61,3 %
Natriumtriphosphat (wasserfrei)	10,8 %
Magnesiumsulfat (wasserfrei)	9,2 %
Wasser	18,7 %

909826/0968

Die Körnchen zeigten eine Zerfallszeit von 25 - 30 s und eine mittlere Bruchlast von 46 g.

Der folgende Versuch wurde unter Verwendung von Natriumsilikat als zweitem hydratisierbarem Salz durchgeführt.

4,0 kg eines TAED/STP-Gemischs (3400 g TAED) in einer Granuliertpfanne wurden mit 700 g einer Lösung besprüht, die 12,6 % Natriumtriphosphat und 19,1 % Natriumsilikat (wasserfrei) enthielt, und zwar ebenso wie in dem obigen Beispiel. Das verwendete Silikat war neutrales Silikat ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{ SiO}_2$ ).

Das anfallende Granulat hatte eine Körngrößenverteilung von 8,2 % (mehr als 1,2 mm); 81,2 % (1,2-0,3 mm) und 10,6 % (< 0,3 mm) und hatte nach dem Verwittern folgende Zusammensetzung:

TAED	72,2 %
Natriumtriphosphat (wasserfrei)	16,5 %
Natriumsilikat (wasserfrei)	2,8 %
Wasser	8,5 %.

Obgleich die Körnchen richtig aussahen und eine zufriedenstellende Bruchlast von 131 g zeigten, besaßen sie doch den Nachteil geringer Auflösungseigenschaften. Die gemessene Zerfallszeit betrug > 120 s, was unbefriedigend ist.

#### Beispiel IV

3400 g reines TAED wurden mit 1000 g teilweise getrockneten Borax-Decahydrats ( $\equiv 1110 \text{ g Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) in einer Granuliertpfanne gemischt. Eine Lösung mit 40 % wasserfreiem Dinatriumorthophosphat wurde hergestellt.

909826/0968

1,5 kg dieser Lösung einer Temperatur von 60 - 65°C wurden auf das TAED/Borax-Gemisch mit einer WFM 804-Düse bei 3,43 bar ( $35 \text{ kg/cm}^2$ ) gesprüht. Das anfallende Granulat hatte eine Korngrößenverteilung von 0,8 % ( $> 1,2 \text{ mm}$ ); 78,3 % ( $1,2-0,3 \text{ mm}$ ) und 20,9 % ( $< 0,3 \text{ mm}$ ) und besaß folgende Zusammensetzung:

TAED	60,5 %
Borax (wasserfrei)	10,5 %
DSOP (wasserfrei)	10,7 %
Wasser	18,3 %

Die Zerfallszeit betrug 20 s, die mittlere Bruchlast 25 g.

Zum Vergleich wurden Körnchen ohne Verwendung eines zweiten hydratisierbaren Salzes hergestellt. Die Körnchen, die folgende Zusammensetzung hatten:

TAED	69,0 %
Natriumtriphosphat (wasserfrei)	20,7 %
Wasser	10,3 %

zeigten die folgenden Korneigenschaften:

Bruchlast	143 g,
Zerfallszeit	$> 60 \text{ s}$ .

909826/0968

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**